世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C08F 220/16, 220/26, C09D 133/00,
G03F 7/039

A1

(11) 国際公開番号 WO99/50322

(43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01550

(22) 国際出願日 1999年3月26日(26.03.99)

(30) 優先権データ

特願平10/82186	1998年3月27日(27.03.98)	JP
特願平10/82187	1998年3月27日(27.03.98)	JP
特願平10/82188	1998年3月27日(27.03.98)	JP
特願平11/66615	1999年3月12日(12.03.99)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
三菱レイヨン株式会社
(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP]
〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
藤原匡之(FUJIWARA, Tadayuki)[JP/JP]
遠山昌之(TOOYAMA, Masayuki)[JP/JP]
脇阪幸也(WAKISAKA, Yukiya)[JP/JP]
西田耕二(NISHIDA, Koji)[JP/JP]
〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号
三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima, (JP)

柳ヶ瀬昭(YANAGASE, Akira)[JP/JP]
〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP)
(74) 代理人
弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.)
〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号
ORビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: COPOLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND RESIST COMPOSITION

(54)発明の名称 共重合体、その製造方法、およびレジスト組成物

(57) Abstract

A copolymer for use in applications such as a coating material and a resist; and a resist composition containing the copolymer. The copolymer is obtained by polymerizing at least a monomer having an alicyclic skeleton and a monomer having a lactone skeleton and is characterized by having such a distribution of the content of units derived from the monomer having a lactone skeleton in the copolymer that the content thereof is distributed within ±10 mol % based on the average content of the units in the whole copolymer. The copolymer may be one which is obtained by polymerizing a monomer having an alicyclic skeleton, a monomer having a lactone skeleton, and other vinyl monomer and is characterized in that the vinyl monomer has a polarity higher than that of the monomer having an alicyclic skeleton and lower than that of the monomer having a lactone skeleton. The copolymer is excellent in adhesion to highly polar surfaces, such as metal surfaces, and in hydrophobicity and heat resistance and has satisfactory solubility in solvents for coating materials, resists, etc.

(57)要約

本発明は、塗料やレジスト等の用途に使用する共重合体、その製造方法、その共重合体を用いたレジスト組成物に関する。本発明の共重合体は、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを重合して得られ、共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、共重合体全体のラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内であることを特徴とする。また、本発明の共重合体は、脂環式骨格を有する単量体と、ラクトン骨格を有する単量体と、他のビニル系単量体とを重合して得られ、他のビニル系単量体が脂環式骨格を有する単量体よりも高い極性を持ち、かつラクトン骨格を有する単量体よりも低い極性を持つことを特徴とする。この共重合体は、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性や、疎水性および耐熱性に優れ、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

共重合体、その製造方法、およびレジスト組成物

技術分野

本発明は、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性に優れ、効果的に疎水性及び耐熱性を付与することができ、かつ、塗料やレジスト等の用途に使用する場合の溶剤に対する溶解性が良好で不溶分の少ない好適な共重合体、その製造方法、その共重合体を用いたレジスト組成物に関する。本出願は日本国への特許出願（特願平１０－８２１８６号、特願平１０－８２１８７号、特願平１０－８２１８８号および特願平１１－６６６１５号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

従来より、金属表面のような極性の高い表面に対しては、同じく極性の高い化合物が静電的な相互作用により、密着性が良いことが知られている。一方、疎水性に関しては、極性の低い化合物が優れており、また、耐熱性に関しては環状の化合物が優れていることが知られている。

そこで、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性に優れ、効果的に疎水性および耐熱性を付与することができる塗料を得るために、極性の高い単量体と極性の低い環状構造を有する単量体とを共重合させた二元系共重合体を塗料用樹脂組成物として用いることが提案されている。

しかしながら、このような極性が大きく異なり、かつ一方が大きな環状骨格を有する単量体を共重合させる場合、これらの重合反応性が大きく異なるため、ランダムに共重合しにくく、重合の初期と後期で一方の単量体成分が非常に多く共重合された共重合体が生じる傾向がある。そのため、この共重合体を溶剤系塗料やレジスト組成物として使用すべく、溶剤に溶解させた場合、単量体成分が大きく偏った一部の共重合体の溶解性が悪いため、溶剤不溶分が生じていた。そして、この溶剤不溶分が、塗料等の濾過工程でのフィルター詰まり、塗膜等の外観不

良の原因となっていた。

よって、本発明における課題は、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性に優れる極性の高い単量体と、効果的に疎水性および耐熱性を付与することができる極性の低い環状構造を有する単量体とを共重合させた共重合体であって、塗料やレジスト組成物に使用した場合に、溶剤に対する溶解性が良好で、不溶分のない好適な共重合体、その製造方法、およびその共重合体を用いるレジスト組成物を提供することにある。

また、本発明の課題は、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）に対して優れた透明性を有するレジスト用樹脂を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題に鑑み、共重合体の溶解性について鋭意検討した結果、極性の低い環状構造を有する単量体と極性の高い単量体から得られる共重合体において、（１）各共重合体鎖ごとにばらつきを生じていた極性の高い単量体の共重合組成を、共重合体全体における極性の高い単量体の平均共重合組成前後の特定の範囲内に収めること、（２）特定の極性を有する単量体を加えて共重合すること、（３）特定の重合方法で製造することにより、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好で、不溶分のない好適な共重合体となることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の共重合体は、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを重合して得られる共重合体であって、共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、共重合体全体のラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内であることを特徴とする。

また、本発明の共重合体は、脂環式骨格を有する単量体と、ラクトン骨格を有する単量体と、他のビニル系単量体とを重合して得られる共重合体であって、他のビニル系単量体が、上記脂環式骨格を有する単量体よりも高い極性を持ち、かつ上記ラクトン骨格を有する単量体よりも低い極性を持つことを特徴とする。

また、本発明の共重合体は、５００ｎｍの膜厚で測定した１９３ｎｍの光線透

過率が６０％以上であることが好ましい。

本発明の共重合体の製造方法は、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体が含まれる単量体成分と、重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液を、重合温度に加熱した溶剤中に滴下することを特徴とする。

さらに、本発明のレジスト組成物は上記の本発明の共重合体を含むことを特徴とする。

また、上記脂環式骨格を有する単量体は、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

また、上記ラクトン骨格を有する単量体は、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

このような本発明の共重合体は、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性や、疎水性および耐熱性に優れ、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好となる。

また、５００ｎｍの膜厚で測定した１９３ｎｍの光線透過率が６０％以上である共重合体は、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）に対して優れた透明性を有するので、ＡｒＦレジスト用樹脂として好適に用いられる。

また、上記の特定の脂環式骨格を有する単量体を用いることによって、共重合体の疎水性および耐熱性をさらに向上させることができる。

また、上記の特定のラクトン骨格を有する単量体を用いることによって、共重合体の接着性をさらに向上させることができる。

また、このような本発明の共重合体の製造方法によれば、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性や、疎水性および耐熱性に優れ、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好な共重合体を得ることができる。

また、このような本発明のレジスト組成物は、均一性が高く、感度および解像

度の点で優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明は、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られる共重合体に関する。

脂環式骨格を有する単量体は、これを重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、疎水性と耐熱性を付与するものである。

このような脂環式骨格を有する単量体としては、特に限定されないが、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、および、これらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種が、疎水性と耐熱性に優れることから好適に用いられる。具体的には、１－イソボニルメタクリレート、２－メタクリロイルオキシ－２－メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートなどが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

また、脂環式骨格を有する単量体は、単量体成分全体に対して、１０～９０モル％の範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは、４０～６０モル％の範囲である。脂環式骨格を有する単量体は、多いほど得られる共重合体およびその樹脂組成物の疎水性と耐熱性が向上し、少ないほど後述するラクトン骨格を有する単量体による密着性向上の効果が顕著になる。

ラクトン骨格を有する単量体は、これを重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性を付与するものである。

このようなラクトン骨格を有する単量体としては、特に限定はされないが、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる

少なくとも１種が、密着性に優れることから好適に用いられ、特に無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体が好適に用いられる。具体的には、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－δ－バレロラクトン、４，４－ジメチル－２－メチレン－γ－ブチロラクトン、β－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－γ－ブチロラクトン、α－メタクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン、２－（１－メタクリロイルオキシ）エチル－４－ブタノリド、パントイルラクトンメタクリレートなどが挙げられる。また、類似構造を持つ単量体として、メタクリロイルオキシこはく酸無水物なども挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

また、上記ラクトン骨格を有する単量体は、単量体成分全体に対して、１０～９０モル％の範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは、４０～６０モル％の範囲である。ラクトン骨格を有する単量体は、多いほど得られる共重合体およびその樹脂組成物の密着性が向上し、少ないほど脂環式骨格を有する単量体による疎水性と耐熱性向上の効果が顕著になる。

本発明では、上記の脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体以外に、これらと共重合可能なビニル系単量体（以下、他のビニル系単量体という。）を用いてもよい。

他のビニル系単量体としては、例えば、直鎖または分岐骨格構造を持つ（メタ）アクリル酸エステル、具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ｉ－プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン

化ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリルアミド、塩化ビニル、エチレンなどが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

他のビニル系単量体は、得られる共重合体の密着性、耐水性、耐熱性を損なわない範囲で用いることができ、単量体成分全体に対して４０モル％以下で用いることが好ましい。

本発明では、共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布は、ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成（Ｘ、単位モル％）の－１０～＋１０モル％内、すなわち（Ｘ－１０）～（Ｘ＋１０）モル％内であることが好ましい。共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、この範囲を超えて拡がると、塗料用等の溶剤に対する溶解性が悪くなり、不溶分が増加するので好ましくない。

また、ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、その平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内である共重合体を使用した半導体製造用のレジスト組成物は、均一性が高いことからレジストとしての感度および解像度が高く、優れている。

ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、その平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内である共重合体を塗料用に使用する場合には、共重合体全体のラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成は４０～６０モル％であることが好ましい。ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成がこの範囲内にあると、金属表面等に対する密着性と、疎水性、耐熱性とのバランスが良好になる。

また、この共重合体を半導体製造用のレジスト組成物として使用する場合も、ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成は４０～６０モル％であることが好ましい。この平均共重合組成は、大きいほど基板表面への密着性が向上してレジストとしての解像度が向上し、小さいほど脂環式骨格を有する単量体の含有量が相対的に増加するのでレジストとしてのドライエッチング耐性が向上する。

ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布がその平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内である共重合体の溶解性がよい理由としては、以下のことが考

えられる。

極性が大きく異なる脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体は、それぞれの単量体の重合反応性が大きく異なるため、通常はランダムに共重合しにくい。特に、バッチ重合においては、重合の初期と後期で（即ち、重合率によって）得られる共重合体中の単量体の共重合組成は大きく偏っている。一方、塗料やレジスト組成物に用いられる溶剤は、共重合体合成時に仕込まれる単量体の平均組成比に合わせて選択されている。そのため、単量体の共重合組成が大きく偏った共重合体は、上記溶剤に対して溶解性が悪くなると推察される。

本発明における共重合体全体のラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成の数値は、共重合体の^1Ｈ－ＮＭＲを測定し、得られる特定の^1Ｈシグナル強度の比率から平均共重合組成を計算して得られる。上記^1Ｈ－ＮＭＲ測定によって得られる平均共重合組成は、共重合体製造時に仕込んだ単量体の割合とほぼ一致する。

本発明における共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布は、各共重合体鎖ごとのラクトン骨格を有する単量体の共重合組成が、上記^1Ｈ－ＮＭＲ測定によって得られる平均共重合組成からどれだけばらついているかを示す。

本発明における共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布は、共重合体溶液をゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）にて１０～数十個のフラクションに分割し、各フラクションについて^1Ｈ－ＮＭＲの測定を行い、各フラクションにおけるラクトン骨格を有する単量体の共重合組成を求めることにより測定する。

本発明の共重合体は、前述したように、共重合体が脂環式骨格を有する単量体およびラクトン骨格を有する単量体に他のビニル系単量体を加えて共重合したものであってもよい。この際、他のビニル系単量体は脂環式骨格を有する単量体よりも高い極性を持ち、かつラクトン骨格を有する単量体よりも低い極性を持つビニル系単量体（以下、中間の極性を有する他のビニル系単量体という）が好ましい。脂環式骨格を有する単量体と、ラクトン骨格を有する単量体と、さらに中間の極性を有する他のビニル系単量体とを共重合させることによって、重合の初期

と後期で得られる共重合体中の単量体成分の偏りを少なくすることができる。それによって、共重合体の溶解性が向上し、溶剤に対する不溶分を減少させることができる。

このような中間の極性を有する他のビニル系単量体としては、例えば、直鎖または分岐骨格構造を持つ（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ｉ－プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブトキシエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

このような中間の極性を有する他のビニル系単量体は、単量体成分全体に対して０～４０モル％で用いることが好ましい。中間の極性を有する他のビニル系単量体は、多いほど得られる共重合体の溶解性が高くなるので不溶分が減少し、少ないほど得られる共重合体の密着性、耐水性、耐熱性が高くなる。

ここで、単量体の極性は、Polymer Handbook Third Edition Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut (John Wiley & Sons Inc., 1989) 7 section 519-544 に記載の分散力の項、極性の項、水素結合の項の和で表される液体の溶解度パラメーターの式中における極性の項の数値（以下δＰ値と記す）で定義される。このδＰ値は、通常、脂環式骨格構造を持つもの、直鎖または分岐骨格構造を持つもの、ラクトン骨格を持つものの順で大きくなる傾向にある。

中間の極性を有する他のビニル系単量体を用いる場合、脂環式骨格を有する単量体は、単量体成分全体に対して１０～９０モル％の範囲が好ましい。脂環式骨格を有する単量体は多いほど得られる共重合体およびその樹脂組成物の疎水性と耐熱性が向上し、少ないほどラクトン骨格を有する単量体による密着性向上の効果が顕著になる。

また、中間の極性を有する他のビニル系単量体を用いる場合、ラクトン骨格を有する単量体は、単量体成分全体に対して１０～９０モル％の範囲が好ましい。ラクトン骨格を有する単量体は、多いほど得られる共重合体およびその樹脂組成物の密着性が向上し、少ないほど脂環式骨格を有する単量体による疎水性と耐熱性向上の効果が顕著になる。

本発明の共重合体の重量平均分子量は、特に限定はされないが、好ましくは、１，０００～１００，０００の範囲である。重量平均分子量は、大きいほど得られる共重合体の疎水性および耐熱性が高く、小さいほど塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が向上する。

半導体製造用レジスト組成物として本発明の共重合体を使用する場合は、重量平均分子量は１，０００～２０，０００がより好ましい。重量平均分子量は、小さいほどレジストとしての感度や解像度が向上する。また、分子量分布は狭い方がレジストとしての感度や解像度が向上するためより好ましい。具体的には、重量平均分子量／数平均分子量の値が、１．０～１．５のものが好ましい。

本発明の共重合体の製造は、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法などの公知の重合法によって行われる。中でも、得られる共重合体の分子量を考慮すると、溶液重合法が好ましい。

通常、溶液重合法による共重合体の製造は、脂環式骨格を有する単量体およびラクトン骨格を有する単量体、場合によっては他のビニル系単量体が加えられた単量体成分を有機溶剤に溶解させ、これに重合開始剤を添加し、一定時間加熱撹拌することにより行われる。

特に、本発明の共重合体を製造する方法としては、あらかじめ脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを含む全ての単量体成分および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた混合溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する方法、いわゆる滴下重合法が、重合の初期と後期で得られる共重合組成が大きく偏らないので好ましい。

滴下重合法に用いられる重合開始剤は、熱により効率的にラジカルを発生するものであればよく、特に限定はされない。このような重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレ

ロニトリル）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物などが挙げられる。

滴下重合法において用いられる溶剤および被滴下溶剤は、脂環式骨格を有する共重合可能な単量体、ラクトン骨格を有する共重合可能な単量体、重合開始剤、および、得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤であれば、特に限定はされない。このような溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられる。

滴下重合法における重合温度は、用いる溶剤の沸点、用いる重合開始剤の分解温度などによって決定され、特に限定はされないが、５０～１５０℃の範囲が好ましい。重合温度は、高いほど反応時間が短くなり生産性が向上し、低いほど反応の制御が容易になる。

滴下重合法における滴下速度は特に限定されないが、通常一定速度であることが好ましい。また、滴下時間は特に限定されないが、通常６時間以上であり、さらに滴下終了後２時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

次に、本発明の共重合体の使用方法について説明する。

上述の製造方法によって、製造された共重合体溶液は、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどの良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、メタノール、水などの多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は「再沈」と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物がそのまま残存していると、塗料等とした後の保存安定性や塗膜等の外観に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

本発明の共重合体は、５００ｎｍの膜厚で測定した１９３ｎｍの光線透過率が優れている。ＡｒＦレジスト樹脂用には、この光線透過率は６０％以上の共重合

体が好ましく、７０％以上の共重合体がより好ましく、７５％以上の共重合体が特に好ましい。

その後、乾燥した共重合体粉体を塗料やレジスト用等の溶剤に溶解させる。この溶剤は目的に応じて任意に選択されるが、本発明のような脂環式骨格とラクトン骨格を有する共重合体は、それらの極性が大きく異なるため、溶剤の選択が非常に難しい。また、溶剤の選択は、樹脂の溶解性以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等から制約を受ける。

本発明の共重合体をレジスト組成物として用いる場合の上記の条件を満たす溶剤としては、例えば、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、ジグライムなどが挙げられる。

本発明の共重合体を含むレジスト組成物には、光酸発生剤を含有させることが好ましい。使用する光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の光酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物及びジアゾメタン化合物などがあげられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などを挙げることができる。具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどをあげることができる。

本発明において、光酸発生剤は単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。本発明における光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類により適宜選定されるが、通常、共重合体１００重量部当たり０．１～２０重量部、特に好ましくは０．５～１０重量部である。光酸発生剤の使用量は多いほど露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることができ、

少ないほど組成物を塗布する際の塗布むらや現像時のスカムなどの発生が少なくなる。

また本発明の共重合体を含むレジスト組成物には、塩基性物質を含有させることが好ましい。このような塩基性物質としては、含窒素複素環化合物および／またはアミド基含有化合物が特に好ましい。

含窒素複素環化合物の具体例としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、ピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、テトラゾール、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等を挙げることができる。中でも、テトラゾール類、ジアザビシクロオクタン類、ピペリジン類がより好ましい。

アミド基含有化合物の具体例としては、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－シクロヘキシルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－（１－アダマンチル）アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、Ｎ－アセチルエタノールアミン、１－アセチル－３－メチルピペリジン等、あるいは、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン、１－シクロヘキシル－２－ピロリドン、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、２－ピロリジノン等の環状アミド類、あるいは、アクリルアミド、メタクリルアミド、ｔ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－メトキシアクリルアミド、Ｎ－エトキシアクリルアミド、Ｎ－ブトキシアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド類を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリルアミド類、アセトアミド類がより好ましい。

塩基性物質は単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。塩基性物質の使用量は選択された塩基性物質の種類よりに適宜選定されるが、光酸発生剤１モルに対して、通常０．０１～１０モルであり、好ましくは０．０５～１モルである。塩基性物質の使用量は、多いほどレジスト形状が良くなり、少ないほどレジストとしての感度や露光部の現像性が向上する傾向がある。

さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することができる。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

また、共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

・重量平均分子量

ゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムを使用した。

・ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成（モル％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムを使用した。

・ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布

共重合体をクロロホルムに溶解し、この溶液をＧＰＣにて１０個のフラクションに分取し、各フラクションについて^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定を行い、共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成を求めた。最もラクトン骨格を有する単量体の共重合組成が高かったものを最大組成（モル％）とし、最もラクトン骨格を有する単量体の共重合組成が低かったものを最小組成（モル％）とした。

・溶解性

乳酸エチル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートそれぞれ７部に共重合体１部を添加し、室温で２時間撹拌し、溶液の状態を観察した。判定は、不溶分がなく、溶液が透明なものを○、不溶分があり、溶液が不透明なものを×とした。

・光線透過率

試料である共重合体をシリコン基板上に５００ｎｍの膜厚（ｄ）で塗布し、共重合体の複素屈折率（屈折率ｎおよび消衰係数ｋ）を分光エリプソメーターを用いて、１９３ｎｍの露光波長（λ）で測定した。この測定条件および測定結果から、透過率（Ｉ／I_0）は次式により算出される。（ただし、透過率を％単位で表すときはＩ／I_0に１００を乗じる。）

$$I/I_0 = \exp(-4\pi dk/\lambda)$$

（実施例１）

窒素導入口、撹拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１，４－ジオキサン２０．０部を入れ、撹拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げた。１－イソボニルメタクリレート２７．８部（単量体全成分に対して５０モル％）、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－δ－バレロラクトン２４．８部（単量体全成分に対して５０モル％）、１，４－ジオキサン６２．５部、アゾビスイソブチロニトリル１．９部を混合した単量体溶液を一定速度で６時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、８０℃の温度を２時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ａ）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥し、共重合体Ａの各物性を測定した結果を表１に示した。

（実施例２～８）

単量体の合計モル数は変えずに、単量体およびその仕込量を表１に示したように変更した以外は、実施例１と同様にして共重合体Ｂ～Ｈを得た。得られた共重合体Ｂ～Ｈの各物性を測定した結果を表１に示した。

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
共重合体		A	B	C	D	E	F	G	H
脂環式骨格を有する単量体（重量部）	IBX	27.8	—	—	—	—	—	—	—
	MAdMA	—	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3	32.2	25.2
ラクトン骨格を有する単量体（重量部）	MLMA	24.8	24.8	—	—	—	—	22.3	—
	HGBMA	—	—	21.2	—	—	—	—	24.2
	MBLMA	—	—	—	23.0	—	—	—	—
	GBLMA	—	—	—	—	21.2	—	—	—
	BLEMA	—	—	—	—	—	24.8	—	—
重量平均分子量		15000	12000	11000	15000	17000	12000	7000	7500
ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成（モル%）	平均	50	49	50	51	52	49	45	57
	最大	55	52	51	57	58	51	50	63
	最小	45	46	50	44	44	47	40	50
溶解性	EL	○	○	○	○	○	○	○	○
	PGMEA	○	○	○	○	○	○	○	○
光線透過率（%）									79.7

IBX ：1-イソボルニルメタクリレート
MAdMA ：2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン
MLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン
HGBMA ：β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
MBLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン
GBLMA ：α-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
BLEMA ：2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド
EL ：乳酸エチル
PGMEA ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

（実施例９）

窒素導入口、撹拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１－イソボニルメタクリレート２２．８部（単量体全成分に対して４１モル％）、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－δ－バレロラクトン２０．３部（単量体全成分に対して４１モル％）、メチルメタクリレート４．５部（単量体全成分に対して１８モル％）、１，４－ジオキサン８２．５部、アゾビスイソブチロニトリル３．８部を全量入れ、撹拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げ、その温度で８時間重合させた。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ｉ）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥し、共重合体Ｉの各物性を測定した結果を表２に示した。

（実施例１０～１４）

単量体の合計モル数は変えずに、単量体およびその仕込割合を、表２に示したように変更した以外は、実施例９と同様にして共重合体Ｊ～Ｎを得た。得られた共重合体Ｊ～Ｎの各物性を測定した結果を表２に示した。

表 2

		実施例					
		9	10	11	12	13	14
共重合体		I	J	K	L	M	N
脂環式骨格を有する単量体（モル%）	IBX	41	−	−	−	−	−
	MAdMA	−	41	41	41	41	41
ラクトン骨格を有する単量体（モル%）	MLMA	41	41	−	−	−	−
	HGBMA	−	−	41	−	−	−
	MBLMA	−	−	−	41	−	−
	GBLMA	−	−	−	−	41	−
	BLEMA	−	−	−	−	−	41
他のビニル系単量体（モル%）	MMA	18	18	18	18	−	−
	EEMA	−	−	−	−	18	18
重量平均分子量		15000	12000	14000	15000	18000	16000
溶解性	EL	○	○	○	○	○	○
	PGMEA	○	○	○	○	○	○

IBX ：1-イソボルニルメタクリレート
MAdMA ：2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン
MLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン
HGBMA ：β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
MBLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン
GBLMA ：α-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
BLEMA ：2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド
MMA ：メチルメタクリレート
EEMA ：1-エトキシエチルメタクリレート
EL ：乳酸エチル
PGMEA ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

（比較例１）

窒素導入口、撹拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、１－イソボニルメタクリレート２７．８部、β－メタクリロイルオキシ－β－メチル－δ－バレロラクトン２４．８部、１，４－ジオキサン８２．５部、アゾビスイソブチロニトリル３．８部を全量入れ、撹拌しながら湯浴の温度を８０℃に上げ、その温度で８時間重合させた。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約２倍に希釈し、約１０倍量のメタノール中に撹拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体Ｏ）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下６０℃で約４０時間乾燥し、共重合体Ｏの各物性を測定した結果を表３に示した。

（比較例２～６）

単量体の合計モル数は変えずに、単量体およびその仕込量を表３に示したように変更した以外は、比較例１と同様にして共重合体Ｐ～Ｔを得た。得られた共重合体Ｐ～Ｔの各物性を測定した結果を表３に示した。

表 3

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
共重合体		O	P	Q	R	S	T
脂環式骨格を有する単量体（重量部）	IBX	27.8	−	−	−	−	−
	MAdMA	−	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3
ラクトン骨格を有する単量体（重量部）	MLMA	24.8	24.8	−	−	−	−
	HGBMA	−	−	21.2	−	−	−
	MBLMA	−	−	−	23.0	−	−
	GBLMA	−	−	−	−	21.2	−
	BLEMA	−	−	−	−	−	24.8
重量平均分子量		18000	15000	14000	16000	17000	12000
ラクトン骨格を有する単量体の共重合組成（モル%）	平均	50	49	50	51	52	49
	最大	73	70	68	68	70	66
	最小	30	35	38	34	34	32
溶解性	EL	×	×	×	×	×	×
	PGMEA	×	×	×	×	×	×

IBX ：1-イソボルニルメタクリレート
MAdMA ：2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン
MLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン
HGBMA ：β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
MBLMA ：β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン
GBLMA ：α-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン
BLEMA ：2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド
EL ：乳酸エチル
PGMEA ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

産業上の利用の可能性

以上説明したように、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを重合して得られる共重合体であり、かつ共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、その平均共重合組成の－１０～＋１０モル％以内である本発明の共重合体は、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性や、疎水性および耐熱性に優れ、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好である。

また、脂環式骨格を有する単量体と、ラクトン骨格を有する単量体と、他のビニル系単量体とを重合して得られる共重合体であって、上記他のビニル系単量体が、上記脂環式骨格を有する単量体よりも高い極性を持ち、かつ上記ラクトン骨格を有する単量体よりも低い極性を持つ本発明の共重合体も、金属表面等の極性の高い表面に対する密着性や、疎水性および耐熱性に優れ、塗料やレジスト用等の溶剤に対する溶解性が良好である。

このような本発明の共重合体は、少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体が含まれる単量体成分と、重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液を、重合温度に加熱した溶剤中に滴下する本発明の共重合体の製造方法により製造することができる。

さらに、このような本発明の共重合体を含む半導体製造用のレジスト組成物は均一性が高く、感度および解像度の点で優れている。また、本発明の共重合体はＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）に対して優れた透明性を有するのでＡｒＦレジスト用樹脂として優れている。

請 求 の 範 囲

1． 少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを重合して得られる共重合体であって、

共重合体中のラクトン骨格を有する単量体の共重合組成分布が、共重合体全体のラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成の－１０～＋１０モル％内であることを特徴とする共重合体。

2． 脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１記載の共重合体。

3． ラクトン骨格を有する単量体が、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１記載の共重合体。

4． ラクトン骨格を有する単量体が、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項２記載の共重合体。

5． 脂環式骨格を有する単量体と、ラクトン骨格を有する単量体と、他のビニル系単量体とを重合して得られる共重合体であって、

上記他のビニル系単量体が、上記脂環式骨格を有する単量体よりも高い極性を持ち、かつ上記ラクトン骨格を有する単量体よりも低い極性を持つことを特徴とする共重合体。

6． 脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを

特徴とする請求項５記載の共重合体。

７．　ラクトン骨格を有する単量体が、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項５記載の共重合体。

８．　ラクトン骨格を有する単量体が、置換あるいは無置換のδ－バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、置換あるいは無置換のγ－ブチロラクトン環を有する単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項６記載の共重合体。

９．　脂環式骨格を有する単量体と、置換または無置換のγ－ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートとを重合して得られることを特徴とする共重合体。

１０．　脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項９記載の共重合体。

１１．　脂環式骨格を有する単量体と、置換または無置換のγ－ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートと、他のビニル系単量体とを重合して得られることを特徴とする共重合体。

１２．　脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの置換体からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１１記載の共重合体。

１３．　少なくとも脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体が含まれる単量体成分と、重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液を、重合温度に加熱した溶剤中に滴下することを特徴とする共重合体の製造方法。

１４．　請求項１ないし１２いずれか一項に記載の共重合体を含むことを特徴と

するレジスト組成物。

１５．　含窒素複素環化合物またはアミド基含有化合物を含むことを特徴とする請求項１４記載のレジスト組成物。

１６．　光酸発生剤を含むことを特徴とする請求項１４記載のレジスト組成物。

１７．　光酸発生剤を含むことを特徴とする請求項１５記載のレジスト組成物。

１８．　５００ｎｍの膜厚で測定した１９３ｎｍの光線透過率が６０％以上であることを特徴とする請求項１ないし１２いずれか一項に記載の共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08F220/16, 220/26, C09D133/00, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[6] C08F220/10-220/30, 20/10-20/30, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-90637, A (Fujitsu Ltd.), 4 April, 1997 (04. 04. 97), Claims 1 to 10 ; all pages (Family: none)	1-18
PX	JP, 11-12326, A (Fujitsu Ltd.), 19 January, 1999 (19. 01. 99), Claims 1 to 23 ; all pages (Family: none)	1-18
PX	JP, 10-274852, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13. 10. 98), Claims 1 to 6 ; all pages (Family: none)	1-18
EX	JP, 11-109627, A (Hitachi,Ltd.), 23 April, 1999 (23. 04. 99), Claims 1 to 13 ; Par. Nos. [0036] to [0050], [0057] to [0090] (Family: none)	1-18
EX	JP, 11-119434, A (Fujitsu Ltd.), 30 April, 1999 (30. 04. 99), Claims 1 to 8 ; all pages (Family: none)	1-18

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 June, 1999 (10. 06. 99)	22 June, 1999 (22. 06. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-141644, A (Konica Corp.), 2 September, 1982 (02. 09. 82), Claims ; page 3, upper left column, line 1 to page 4, upper right column, line 5 ; page 7, upper right column, line 6 to lower right column, line 8 (Family: none)	1, 3-5, 7-9, 11
X	JP, 5-311110, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1993 (22. 11. 93), Claim 1 ; Par. Nos. [0008], [0009] to [0016] (Family: none)	1, 3

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP99／01550

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁶　C08F220／16，220／26，
C09D133／00，
G03F　7／039

B.　調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁶　C08F220／10～220／30，20／10～20／30，
G03F　7／039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP，9－90637，A（富士通株式会社），4．4月1997（04．04．97），特許請求の範囲第1～10項，全頁（ファミリーなし）	1～18
PX	JP，11－12326，A（富士通株式会社），19．1月1999（19．01．99），特許請求の範囲第1～23項，全頁（ファミリーなし）	1～18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　10．06．99	国際調査報告の発送日　22.06.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）　4J　7824 川上　美秀　印 電話番号　03－3581－1101　内線　3493

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP99／01550

C（続き）. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
PX	JP，10－274852，A（住友化学工業株式会社），13．10月1998（13．10．98），特許請求の範囲第1～6項，全頁（ファミリーなし）	1～18
EX	JP，11－109627，A（株式会社日立製作所），23．4月1999（23．04．99），特許請求の範囲第1～13項，段落［0036］～［0050］，段落［0057］～［0090］，，（ファミリーなし）	1～18
EX	JP，11－119434，A（富士通株式会社），30．4月1999（30．04．99），特許請求の範囲第1～8項，全頁（ファミリーなし）	1～18
X	JP，57－141644，A（小西六写真工業株式会社），2．9月1982（02．09．82），特許請求の範囲，第3頁左上1行～第4頁右上欄5行，第7頁右上欄6行～右下欄8行（ファミリーなし）	1，3～5，7～9，11
X	JP，5－311110，A（日立化成工業株式会社），22．11月1993（22．11．93），特許請求の範囲第1項，段落［0008］，段落［0009］～［0016］（ファミリーなし）	1，3